

# Synthese der Si-funktionellen Acetylsilane $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiF}$ und $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiH}$ sowie Synthese und Kristallstruktur des Acetylsilanols $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiOH}$ : Substrate für mikrobielle Reduktionen

Reinhold Tacke\*, Heidi Hengelsberg, Etta Klingner und Henning Henke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Engesserstraße, Geb. 30.45, W-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 10. Oktober 1991

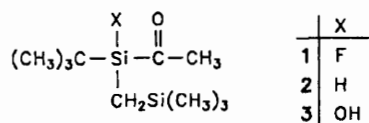
**Key Words:** Silanes, acetyl-, Si-functional / Silanol, acetyl-, crystal structure of / Microbial reduction

## Synthesis of the Si-Functional Acetylsilanes $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiF}$ and $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiH}$ as well as Synthesis and Crystal Structure of the Acetylsilanol $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiOH}$ : Substrates for Microbial Reductions

The racemic Si-functional acetylsilanes  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiF}$  (**1**) and  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiH}$  (**2**) and the racemic acetylsilanol  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{MeC}(\text{O})]\text{SiOH}$  (**3**) were synthesized from  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  (**4**) as substrates for microbial reductions [**4**  $\rightarrow$   $t\text{BuSi}(\text{OMe})_3$  (**5**)  $\rightarrow$   $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Si}(\text{OMe})_2$  (**6**)  $\rightarrow$   $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SiF}_2$  (**7**)  $\rightarrow$   $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OMe})]\text{SiF}$  (**8**)  $\rightarrow$  **1**; **8**  $\rightarrow$   $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OMe})]\text{SiH}$  (**9**)  $\rightarrow$  **2**; **6**  $\rightarrow$   $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OMe})]\text{SiOMe}$  (**10**)  $\rightarrow$  **3**]. Compounds

**1–3** were found to be reduced by cells of *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) [ $\equiv\text{SiC}(\text{O})\text{Me} \rightarrow \equiv\text{SiCH}(\text{OH})\text{Me}$ ]. The crystal and molecular structure of **3** was studied by single-crystal X-ray diffraction. In the crystal, racemic **3** forms infinite chains built up by intermolecular O–H $\cdots$ O bonds between the hydroxyl and acetyl groups of molecules of the same absolute configuration.

Acetyltriorganylsilane [ $\text{R}_3\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$ ; R = Organyl] sind in großer Zahl beschrieben<sup>[1]</sup>, während stabile Si-funktionelle Acetyl-diorganylsilane des Typs  $\text{R}_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]\text{SiX}$  unseres Wissens bisher nur in Form der Verbindungen  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]\text{SiF}$ <sup>[2]</sup>,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]\text{SiH}$ <sup>[2]</sup> und  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]\text{SiH}$ <sup>[3]</sup> bekannt sind. Acetyl-diorganylsilanole  $\{\text{R}_2[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]\text{SiOH}\}$  sind noch nicht beschrieben<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese des Acetylfluor-diorganylsilans **1**, des Acetylhydrid-diorganylsilans **2** und des ersten Acetyl-diorganylsilanols **3** sowie über dessen Molekül- und Kristallstruktur. Die racemischen Verbindungen **1–3** wurden im Rahmen unserer Arbeiten zur Darstellung optisch aktiver Silane mittels Biokatalyse<sup>[5]</sup> als potentielle Substrate für stereoselektive mikrobielle Reduktionen synthetisiert.

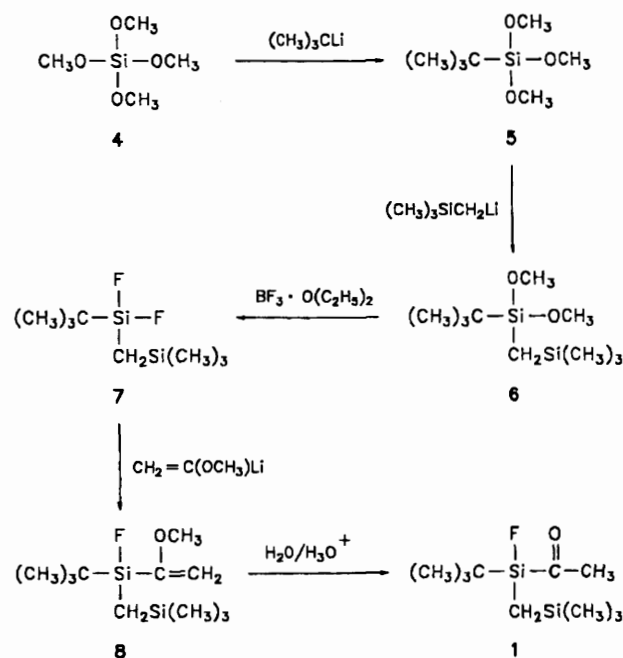


### Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung des Acetylfluor-silans **1** erfolgte ausgehend von käuflichem Tetramethoxysilan (**4**) durch eine fünfstufige Synthese gemäß Schema 1. Im ersten Schritt wurde **4** durch Umsetzung mit *tert*-Butyllithium in das bereits bekannte (vgl. hierzu Lit.<sup>[6]</sup>), bisher jedoch auf anderem Wege hergestellte *tert*-Butylsilan **5** übergeführt, dessen Umsetzung mit [(Trimethylsilyl)methyl]lithium das entsprechende

[(Trimethylsilyl)methyl]silan **6** ergab. Dieses wurde mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in das Difluorsilan **7** übergeführt, welches anschließend mit (1-Methoxyvinyl)lithium zu dem (1-Methoxyvinyl)silan **8** umgesetzt wurde. Letzteres ließ sich sowohl durch Aufarbeitung mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lö-

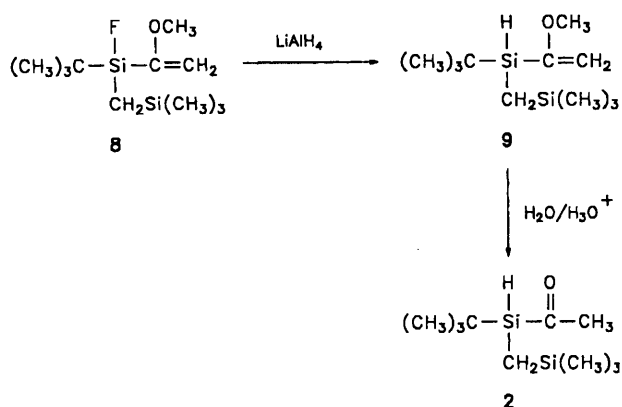
Schema 1



sung als auch durch wasserfreie Aufarbeitung isolieren. Die saure Hydrolyse<sup>[7]</sup> von **8** ergab dann unter Erhalt der Si–F-Funktion die Zielverbindung **1**<sup>[8]</sup>.

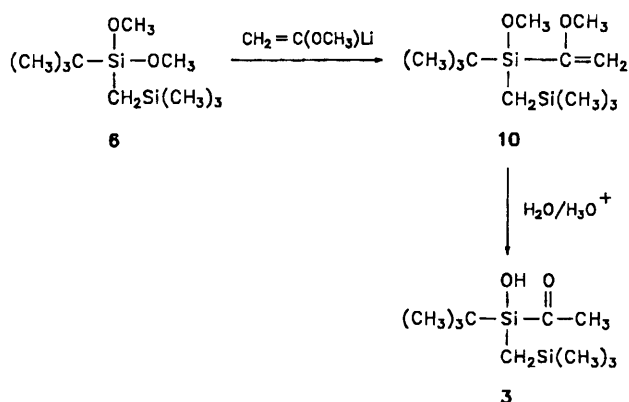
Das Acetylhydridosilan **2** wurde ausgehend von dem Fluor(1-methoxyvinyl)silan **8** durch eine zweistufige Synthese gemäß Schema 2 erhalten. Durch Umsetzung mit LiAlH<sub>4</sub> wurde zunächst das entsprechende Hydrido(1-methoxyvinyl)silan **9** hergestellt, das sowohl durch Aufarbeitung mit Salzsäure als auch durch wasserfreie Aufarbeitung isoliert werden konnte. Die saure Hydrolyse<sup>[7]</sup> von **9** führte dann unter Erhalt der Si–H-Funktion zu **2**.

Schema 2



Die Darstellung des Acetylsilanols **3** erfolgte ausgehend von dem Dimethoxysilan **6** durch eine zweistufige Synthese gemäß Schema 3. Durch Umsetzung mit (1-Methoxyvinyl)-lithium wurde zunächst das entsprechende Methoxy(1-methoxyvinyl)silan **10** hergestellt. Durch saure Hydrolyse<sup>[7]</sup> von dessen Si–OCH<sub>3</sub>- und C(OCH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>-Einheit in einem Schritt wurde dann die Zielverbindung **3** erhalten.

Schema 3



Die erstmalig dargestellten Si-funktionellen Acetylsilane **1** und **2** sowie die ebenfalls noch nicht beschriebenen Zwischenstufen **6**–**10** sind im Vakuum unzersetzt destillierbare, nur wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. Das Acetylsilanol **3** fiel dagegen als kristalliner Feststoff an. **1**–**3**

sind infolge des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl- und [(Trimethylsilyl)methyl]-Substituenten bemerkenswert stabile Si-funktionelle Verbindungen, die sich problemlos an der Luft handhaben lassen.

Von Verbindung **3** wurde am Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 1 sowie in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefasst sind<sup>[9]</sup>. Die unseres Wissens bisher einzige Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung mit Si–C(O)CH<sub>3</sub>-Einheit ist die des Acetyltriphenylsilans<sup>[10]</sup>.

Tab. 1. Ortskoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome von **3** sowie die nach Hamilton<sup>[11]</sup> ermittelten äquivalenten Temperaturfaktoren *B* (Standardabweichungen in Klammern)

	x	y	z	B[Å <sup>2</sup> ]
Si(1)	0.37261(7)	0.45025(5)	0.75705(4)	1.93(3)
Si(2)	0.26615(8)	0.80145(6)	0.69061(5)	2.62(3)
O(1)	0.5868(2)	0.4410(2)	0.6647(1)	2.49(8)
O(2)	-0.0385(2)	0.4676(2)	0.7230(1)	3.4(1)
C(1)	0.2659(3)	0.6291(2)	0.7982(2)	2.9(1)
C(2)	0.0631(4)	0.9580(3)	0.7419(3)	4.1(2)
C(3)	0.5429(4)	0.8315(3)	0.6681(3)	4.2(2)
C(4)	0.1894(4)	0.7903(3)	0.5587(2)	3.3(1)
C(5)	0.1520(3)	0.4274(2)	0.6841(1)	2.2(1)
C(6)	0.2092(3)	0.3590(3)	0.5860(2)	3.0(1)
C(7)	0.4217(3)	0.2895(2)	0.8804(2)	2.4(1)
C(8)	0.4427(5)	0.1483(2)	0.8423(2)	3.9(2)
C(9)	0.2346(4)	0.3087(3)	0.9718(2)	4.0(2)
C(10)	0.6350(4)	0.2777(3)	0.9219(2)	3.9(2)

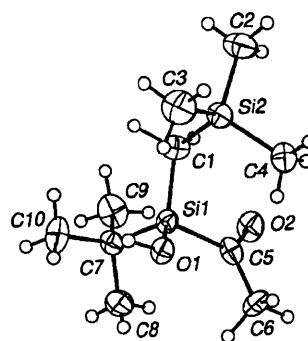


Abb. 1. ORTEP-Darstellung<sup>[11]</sup> eines (*R*)-konfigurierten Moleküls im Kristall von racemischem **3** (thermische Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; Wasserstoff-Atome als Kreise mit willkürlich gewähltem Radius). — Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]:

Si(1)–O(1) 1.638(1)	Si(1)–C(7) 1.900(2)
Si(1)–C(5) 1.925(2)	C(5)–O(2) 1.227(2)
Si(1)–C(1) 1.846(2)	C(5)–C(6) 1.493(3)
C(1)–Si(1)–O(1) 114.1(1)	C(7)–Si(1)–O(1) 111.4(1)
C(1)–Si(1)–C(5) 107.1(1)	Si(1)–C(1)–Si(2) 118.9(1)
C(1)–Si(1)–C(7) 112.3(1)	Si(1)–C(5)–C(6) 121.7(1)
C(5)–Si(1)–O(1) 104.3(1)	Si(1)–C(5)–O(2) 117.4(1)
C(5)–Si(1)–C(7) 106.9(1)	C(6)–C(5)–O(2) 120.8(2)

Das Acetylsilanol **3** kristallisiert als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Bestimmend für den Aufbau des Kristalls ist die Gliederung in polare und unpolare Bereiche

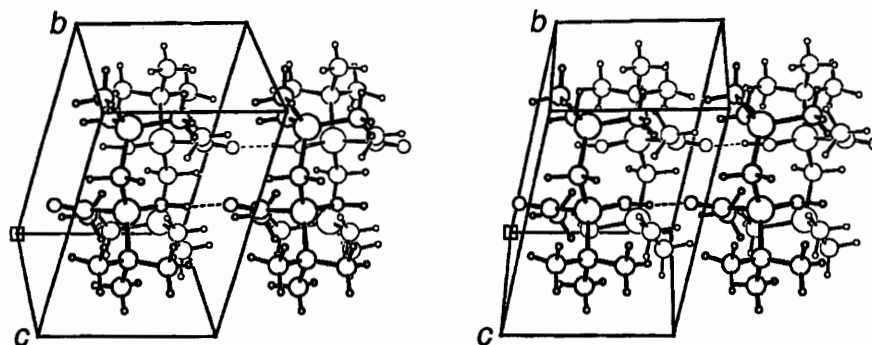


Abb. 2. Packungsverhältnisse und Wasserstoff-Brücken im Kristall von racemischem **3**. Die Kugelgröße der einzelnen Atomarten nimmt in der Reihenfolge Si, C, O, H ab

(siehe Abb. 2). So gruppieren sich die unpolaren *tert*-Butyl- und [(Trimethylsilyl)methyl]-Substituenten in Schichten parallel zur *a*–*c*-Ebene, während die deutlich polaren Acetyl- und Hydroxyl-Einheiten in den jeweils dazwischen liegenden Schichten mit  $\gamma$  ca. 1/2 angeordnet sind und dort zwischen Molekülen jeweils gleicher absoluter Konfiguration intermolekulare O(1)–H $\cdots$ O(2')-Brücken ausbilden ( $\rightarrow$  Aufbau von Ketten entlang *a*). Mit einem Abstand von 2.757(4) Å zwischen O(1) und O(2') dürfte die Stärke dieser weitgehend linearen Wasserstoff-Brückenbindungen etwa denjenigen in Eis entsprechen (z. B. hexagonales D<sub>2</sub>O-I; O $\cdots$ O = 2.752 bzw. 2.765 Å<sup>[12]</sup>).

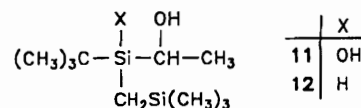
Während die interatomaren Abstände Si(1)–C(5) und Si(1)–C(7) (1.925 bzw. 1.900 Å) im Vergleich zur „normalen“ Si–C-Einfachbindung deutlich aufgeweitet sind und der Si(1)–C(1)-Abstand mit 1.846 Å etwas verkürzt ist (vgl. hierzu Lit.<sup>[13]</sup>), lassen die übrigen Bindungsabstände in **3** keine Besonderheiten erkennen. Der verlängerte Si(1)–C(5)-Abstand ist dem der entsprechenden Si–C-Bindung in Acetyltriphenylsilan [1.926(14) Å]<sup>[10]</sup> vergleichbar, und der für den Si(1)–C(7)-Abstand beobachtete Wert entspricht einer Aufweitung, wie man sie auch für andere *tert*-Butylsilane<sup>[13]</sup> gefunden hat.

In der Mehrzahl der Fälle kommen die Bindungswinkel um die Atome Si(1), Si(2) und C(7) dem idealen Tetraederwinkel recht nahe. Größere Abweichungen um Si(1) (vgl. hierzu Legende zu Abb. 1) dürften sich vor allem aus dem unterschiedlichen Raumbedarf der an dieses Atom gebundenen Substituenten erklären. Auffällig ist der stark aufgeweitete Winkel Si(1)–C(1)–Si(2) (118.9°). Wie in Acetyltriphenylsilan<sup>[10]</sup> kommen die vom Kohlenstoff-Atom C(5) mit seinen drei nächsten Nachbarn eingeschlossenen Winkel dem für ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoff-Atom erwarteten Wert von 120° sehr nahe. In beiden Fällen ist die Acetyl-Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen streng planar.

Abgesehen von dem auffällig verlängerten Si(1)–C(5)-Abstand lassen sich aus der Molekülstruktur von **3** keine Besonderheiten ablesen, die geeignet wären, die im Vergleich zu rein organischen Ketonen R<sub>3</sub>C–C(O)–CR<sub>3</sub> merklich veränderten chemischen und spektroskopischen Eigenschaften<sup>[1a,1c]</sup> von Acylsilanen R<sub>3</sub>Si–C(O)–CR<sub>3</sub> zu deuten.

Die sterische Abschirmung des Silicium-Atoms in **1–3** durch die *tert*-Butyl- und [(Trimethylsilyl)methyl]-Grup-

pe ließ hoffen, daß diese Verbindungen als hydrolysestabile Substrate für mikrobielle Reduktionen in wäßrigem Medium geeignet sein könnten [ $\equiv$ Si–C(O)CH<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\equiv$ Si–CH(OH)CH<sub>3</sub>; vgl. hierzu Lit.<sup>[5]</sup>]. Andererseits war nicht auszuschließen, daß die beiden großen Substituenten die gewünschte enzymatische Reaktion aus sterischen Gründen verhindern würden. In den bisher mikrobiell reduzierten Acetyltriorganylsilanen<sup>[5]</sup> waren die an die Acetyl-Gruppe gebundenen Silyl-Einheiten sterisch weniger anspruchsvoll als die entsprechenden Silyl-Reste in **1–3**. Vorversuche<sup>[14]</sup> mit ruhenden Zellen der Hefe *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) zeigten jedoch, daß **1–3** von diesem Mikroorganismus als Substrate akzeptiert und an ihren Carbonyl-Gruppen reduziert werden [Phosphatpuffer, pH 7.0 (**1**, **3**) bzw. 5.5 (**2**); 37°C; Substratkonzentration 0.35 g/l]. Den aus den Kulturbrühen isolierten Produkten kommt die Konstitution **11** bzw. **12** zu (**1**  $\rightarrow$  **11**; **2**  $\rightarrow$  **12**; **3**  $\rightarrow$  **11**). Während im Falle des Acetylfluorsilans **1** unter den gewählten Bedingungen neben der mikrobiellen Reduktion zusätzlich eine hydrolytische Si–F-Bindungsspaltung erfolgte, erwiesen sich das Acetylhydridosilan **2** und das entsprechende Biotransformationsprodukt **12** als vergleichsweise hydrolysebeständig. Da aus Analogiegründen (vgl. hierzu Lit.<sup>[5]</sup>) zu erwarten ist, daß die mikrobiellen Reduktionen von **1–3** (*R*)-selektiv verlaufen, erscheint es prinzipiell möglich, mit dieser Methode die (1-Hydroxyethyl)silanole (SiS,CR)-**11** und (SiR,CR)-**11** sowie die (1-Hydroxyethyl)hydridosilane (SiS,CR)-**12** und (SiR,CR)-**12** im präparativen Maßstab herzustellen. Ob sich die hydrolytische Si–F-Bindungsspaltung bei der Biotransformation des Acetylfluorsilans **1** durch Veränderung der Reaktionsbedingungen unterdrücken läßt, müssen weiterführende Untersuchungen zeigen.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG (Leverkusen und Wuppertal-Eibfeld) unterstützt. Herr cand. chem. Ch. Erbacher hat bei der Bestimmung der Kristallstruktur mitgewirkt.

## Experimenteller Teil

Die Synthesen erfolgten unter getrocknetem Stickstoff und unter Verwendung wasser- und sauerstofffreier Lösungsmittel. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop (Fa. Reichert, Wien). –  $^1\text{H-NMR}$ : WM-400-Gerät (400.13 MHz) der Fa. Bruker [Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; interner Standard  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.25$ ) bzw.  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ( $\delta = 7.15$ )]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : WM-400-Gerät (100.61 MHz) der Fa. Bruker [Lösungsmittel und interner Standard  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.05$ ) bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 128.00$ )]. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente finden sich in den Zuordnungen wieder. –  $^{19}\text{F-NMR}$ : AC-200-Gerät (188.31 MHz) der Fa. Bruker [Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; interner Standard  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0$ )]. –  $^{29}\text{Si-NMR}$ : AC-200-Gerät (39.76 MHz) der Fa. Bruker [Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; interner Standard TMS ( $\delta = 0$ )]. – EI-MS (70 eV): Gerät Finnigan MAT 8430. Neben den Molekül-Ionen werden einige ausgewählte Fragmente aufgeführt; die angegebenen  $m/z$ -Werte beziehen sich auf die jeweiligen Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit. – IR: AccuLab-9-Gerät der Fa. Beckmann.

*Acetyl-tert-butylfluor(trimethylsilyl)methylsilan* (1): Zu einer Lösung von 1.00 g (4.02 mmol) **8** in 10 ml Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. 0.6 ml 6 N Salzsäure gegeben. Anschließend rührte man unter Lichtausschluß 1.5 h bei Raumtemp., versetzte dann mit 50 ml Diethylether und 10 ml Wasser, trennte die organische Phase rasch ab, extrahierte die wäßrige Lösung zügig mit 20 ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Magnesiumsulfat, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i. Vak. (Mikrodestillationsapparat); Ausb. 0.65 g (69%) einer blaßgelben Flüssigkeit, Sdp.  $57^\circ\text{C}/8$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.03$  (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.04–0.09 (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.94 [d,  $^4J_{\text{HF}} = 0.9$  Hz, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.35 [d,  $^4J_{\text{HF}} = 0.9$  Hz, 3H;  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.3$  (d,  $^2J_{\text{CF}} = 15.3$  Hz;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.8 ( $\text{SiCH}_3$ ), 18.1 [d,  $^2J_{\text{CF}} = 11.7$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 39.9 [d,  $^3J_{\text{CF}} = 3.5$  Hz;  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 245.1 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 22.3$  Hz; CO). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -175.3$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$  (d,  $^3J_{\text{SiF}} = 1.1$  Hz;  $\text{SiCH}_3$ ), 3.2 (d,  $^1J_{\text{SiF}} = 314.2$  Hz; SiF). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/z$  (%) = 219 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 191 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 177 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 149 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{FOSi}_2$  (234.5) Ber. C 51.23 H 9.89 Gef. C 50.0 H 9.7

*Acetyl-tert-butyl(trimethylsilyl)methylsilan* (2): Zu 12 ml Aceton/1 N Salzsäure (4/1, v/v) wurden bei Raumtemp. 1.80 g (7.81 mmol) **9** gegeben. Anschließend ließ man unter Lichtausschluß 1 h bei Raumtemp. rühren, versetzte dann mit 10 ml Diethylether und 10 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Lösung zweimal mit je 15 ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Magnesiumsulfat, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i. Vak. (Mikrodestillationsapparat); Ausb. 1.34 g (79%) einer blaßgelben Flüssigkeit, Sdp.  $55^\circ\text{C}/5$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.3$  bis  $-0.2$  (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.00 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.95 [s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.32 [s, 3H;  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 3.92 (m, 1H; SiH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.5$  ( $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.4 ( $\text{SiCH}_3$ ), 16.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 26.9 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 39.1 [ $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 244.7 (CO). –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -14.7$  (SiH), 1.1 ( $\text{SiCH}_3$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2100$  (SiH),  $1645\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/z$  (%) = 215 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 173 (14) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 131 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$  (216.5) Ber. C 55.49 H 11.17 Gef. C 54.9 H 11.3

*Acetyl-tert-butyl(trimethylsilyl)methylsilanol* (3): Zu 8.8 ml Aceton/1 N Salzsäure (4/1, v/v) wurden bei Raumtemp. 3.50 g (13.4 mmol) **10** gegeben. Anschließend ließ man unter Lichtausschluß 3 h bei Raumtemp. rühren, versetzte dann mit 20 ml Diethylether und

10 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Lösung zweimal mit je 15 ml Diethylether, wusch die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser neutral, trocknete mit Magnesiumsulfat und befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Aus dem gelblichen, viskosen Rückstand kristallisierte bei  $-20^\circ\text{C}$  ein Feststoff, der anschließend mit etwas kaltem Pentan ( $0^\circ\text{C}$ ) gewaschen und dann i. Vak. getrocknet wurde; Ausb. 2.80 g (90%), farblose Kristalle, Schmp.  $76^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.13$  ( $\delta_{\text{A}}$ ) und  $-0.05$  ( $\delta_{\text{B}}$ ) (AB-Teil des ABX-Systems  $\text{Si-CH}_2\text{H}_2\text{SiH}_x$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.07 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.89 [s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.13 [s, 3H;  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 2.7 (br. s, 1H; SiOH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.5$  ( $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 1.1 ( $\text{SiCH}_3$ ), 18.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.8 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.4 [ $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 245.9 (CO). –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.9$  (SiOH), 0.9 ( $\text{SiCH}_3$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 3700$  (SiOH, nicht assoziiert),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/z$  (%) = 232 (1) [ $\text{M}^+$ ], 217 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 189 (71) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 131 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$  (232.5) Ber. C 51.67 H 10.41 Gef. C 51.8 H 10.2

*Tetramethoxysilan* (4) stand als Handelsprodukt zur Verfügung.

*tert-Butyltrimethoxysilan* (5): Zu einer Lösung von 152 g (1.00 mol) **4** in 350 ml Diethylether wurden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 5 h 687 ml einer 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $\cong 1.10$  mol *t*BuLi) getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 20 h bei Raumtemp., filtrierte über Natriumsulfat (Filtrationshilfsmittel), wusch den Filtrationsrückstand dreimal mit je 150 ml Petrolether ( $40-70^\circ\text{C}$ ), vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite bei ca. 70 Torr von den Lösungsmitteln und destillierte den Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen; Ausb. 138 g (78%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.  $56^\circ\text{C}/50$  Torr (Lit.<sup>61</sup> Sdp.  $143^\circ\text{C}/740$  Torr). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$  (s, 9H;  $\text{CCH}_3$ ), 3.62 (s, 9H;  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.8$  ( $\text{CCH}_3$ ), 26.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 51.3 ( $\text{OCH}_3$ ).

*tert-Butyldimethoxy(trimethylsilyl)methylsilan* (6): Zu einer Suspension von 7.64 g (1.10 mol) Lithium-Granulat in 350 ml *n*-Pentan wurde bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren innerhalb von 45 min eine Lösung von 40.5 g (0.33 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan in 50 ml *n*-Pentan getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 8 h unter Rückfluß, ließ auf Raumtemp. abkühlen und befreite durch vorsichtiges Dekantieren vom Niederschlag. Die so hergestellte, weitgehend klare Lösung von [(Trimethylsilyl)methyl]lithium wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 2.5 h zu einer Lösung von 50.0 g (0.28 mol) **5** in 150 ml *n*-Pentan getropft, wobei das Reaktionsgemisch gelinde siedete. Anschließend rührte man 16 h bei Raumtemp. und 2 h unter Rückfluß, filtrierte über Natriumsulfat (Filtrationshilfsmittel), wusch den Filtrationsrückstand dreimal mit je 150 ml *n*-Pentan, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen; Ausb. 41.6 g (63%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.  $60^\circ\text{C}/9$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.21$  (s, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.06 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.91 (s, 9H;  $\text{CCH}_3$ ), 3.54 (s, 6H;  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.3$  ( $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 1.2 ( $\text{SiCH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 26.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 51.1 ( $\text{OCH}_3$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.1$  ( $\text{SiOCH}_3$ ), 0.6 ( $\text{SiCH}_3$ ). – MS:  $m/z$  (%) = 234 (<1) [ $\text{M}^+$ ], 219 (14) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 177 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 147 (42) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$  (234.5) Ber. C 51.22 H 11.18 Gef. C 50.9 H 11.1

*tert-Butyldifluor(trimethylsilyl)methylsilan* (7): Zu einer Lösung von 35.0 g (0.15 mol) **6** in 230 ml Diethylether wurden bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 20 min 32.0 ml (0.30 mol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $d = 1.348\text{ g cm}^{-3}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde sodann 5 d unter Rückfluß gerührt. Anschlie-

End entfernte man bei ca. 70 Torr das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand i.Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Die Hauptfraktion (37–40°C/50 Torr; 26.8 g, bestehend aus 90 mol-% 7 und 10 mol-%  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $^1\text{H-NMR}$ ) wurde in 20 ml Diethylether gelöst und dann zwecks Hydrolyse von  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit ca. 10 ml Eiswasser versetzt (Bildung eines Niederschlags). Man isolierte die organische Phase, trocknete diese mit Magnesiumsulfat, entfernte bei ca. 70 Torr das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i.Vak. über eine Vigreux-Kolonne; Ausb. 21.1 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 50°C/30 Torr (bei –20°C Erstarrung zu einem farblosen Feststoff). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.04 - 0.01$  (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.11 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.99 (t,  $^4J_{\text{HF}} = 0.7$  Hz, 9H;  $\text{CCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.2$  (t,  $^2J_{\text{CF}} = 16.7$  Hz;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.7 ( $\text{SiCH}_3$ ), 18.0 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 14.9$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CCH}_3$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -143.3$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.8$  (t,  $^1J_{\text{SiF}} = 310.7$  Hz; SiF), 1.1 ( $\text{SiCH}_3$ ). – MS:  $m/z$  (%) = 210 (1) [ $\text{M}^+$ ], 195 (34) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 153 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 73 (36) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ].

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_2\text{Si}_2$  (210.4) Ber. C 45.67 H 9.58 Gef. C 45.8 H 9.5

*tert-Butylfluor(1-methoxyvinyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan* (8): Zu einer Lösung von 5.00 ml (66.5 mmol) Methylvinylether ( $d = 0.7725$  g  $\text{cm}^{-3}$ , 0°C) in 35 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78°C unter Rühren innerhalb von 15 min 27.0 ml einer 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $\cong 43.2$  mmol *t*BuLi) getropft. Anschließend ließ man innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmen, kühlte das so erhaltene (1-Methoxyvinyl)lithium-Reagenz auf –65°C ab und tropfte dieses dann unter kräftigem Rühren innerhalb von 2.5 h zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 7.00 g (33.3 mmol) 7 in 100 ml *n*-Pentan. Nach Entfernen des Kühlbads ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen, rührte 16 h und entfernte dann unter vermindertem Druck das Lösungsmittel.

a) *Aufarbeitung mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung*: Man versetzte den Rückstand mit 150 ml Diethylether, extrahierte zweimal zügig mit je 50 ml einer bei 0°C gesättigten wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat, entfernte unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i.Vak. (Mikrodestillationsapparatur); Ausb. 5.40 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 58–59°C/4 Torr.

b) *Wasserfreie Aufarbeitung*: Man versetzte den Rückstand mit 25 ml *n*-Pentan, filtrierte über Natriumsulfat (Filtrationshilfsmittel), wusch den Filtrationsrückstand zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, entfernte unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i.Vak. (Mikrodestillationsapparatur); Ausb. 4.20 g (51%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.02$  bis 0.03 (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.04 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.93 (d,  $^4J_{\text{HF}} = 0.8$  Hz, 9H;  $\text{CCH}_3$ ), 3.51 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 4.52 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 2.0$ ,  $^4J_{\text{HF}} = 1.9$  Hz, 1H;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.74 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.7$  (d,  $^2J_{\text{CF}} = 16.0$  Hz;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.8 ( $\text{SiCH}_3$ ), 18.1 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 13.7$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ), 25.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 53.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 96.1 ( $\text{SiC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ), 165.2 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 18.3$  Hz;  $\text{SiC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -176.2$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 12.4 (d,  $^1J_{\text{SiF}} = 292.5$  Hz; SiF). – MS:  $m/z$  (%) = 248 (<1) [ $\text{M}^+$ ], 233 (44) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 191 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$  und/oder  $\text{M}^+ - \text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ], 165 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{FOSi}_2$  (248.5) Ber. C 53.17 H 10.14 Gef. C 53.2 H 10.1

*tert-Butyl(1-methoxyvinyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan* (9): Zu einer Suspension von 0.30 g (7.90 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml Diethylether wurde innerhalb von 10 min unter Rühren bei 0°C eine Lö-

sung von 2.20 g (8.85 mmol) 8 in 5 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt.

a) *Aufarbeitung mit Salzsäure*: Man gab das Reaktionsgemisch bei 0°C zu 20 ml 6 N Salzsäure, trennte dann rasch die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Lösung zügig zweimal mit je 20 ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Magnesiumsulfat, entfernte unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i.Vak. (Mikrodestillationsapparatur); Ausb. 1.80 g (88%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 72°C/10 Torr.

b) *Wasserfreie Aufarbeitung*: Man befreite das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel, versetzte mit 25 ml *n*-Pentan, filtrierte, wusch den Filtrationsrückstand zweimal mit je 20 ml *n*-Pentan, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, entfernte unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend i.Vak. (Mikrodestillationsapparatur); Ausb. 1.80 g (88%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.04$  bis  $-0.3$  (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.02 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.93 (s, 9H;  $\text{CCH}_3$ ), 3.50 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.72 (m, 1H; SiH), 4.41 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.68 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.8$  ( $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.5 ( $\text{SiCH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 29.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 54.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 96.7 [ $\text{SiC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ], 167.3 [ $\text{SiC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ]. –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.2$  (SiH), 1.3 ( $\text{SiCH}_3$ ). – MS:  $m/z$  (%) = 230 (2) [ $\text{M}^+$ ], 215 (34) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 173 (48) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$  und/oder  $\text{M}^+ - \text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ], 147 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$  (230.5) Ber. C 57.32 H 11.37 Gef. C 57.7 H 11.3

*tert-Butylmethoxy(1-methoxyvinyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan* (10): Zu einer Lösung von 10.0 ml (133 mmol) Methylvinylether ( $d = 0.7725$  g  $\text{cm}^{-3}$ , 0°C) in 100 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78°C unter Rühren innerhalb von 30 min 60.0 ml einer 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan ( $\cong 96.0$  mmol *t*BuLi) getropft. Anschließend ließ man innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmen, kühlte das so erhaltene (1-Methoxyvinyl)lithium-Reagenz auf –30°C ab und tropfte dieses dann unter Rühren innerhalb von 2 h zu einer auf –50°C gekühlten Lösung von 13.3 g (56.7 mmol) 6 in 50 ml Tetrahydrofuran. Nach beendeter Zugabe ließ man innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmen, rührte 16 h, entfernte bei ca. 30 Torr die Lösungsmittel, versetzte den Rückstand mit 100 ml *n*-Pentan, filtrierte, wusch den Filtrationsrückstand mit 150 ml *n*-Pentan, vereinigte Filtrat und Waschlösung, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand i.Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne; Ausb. 9.00 g (61%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 81°C/10 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.10$  ( $\delta_A$ ) und 0.09 ( $\delta_B$ ) (AB-System,  $J_{AB} = 14.2$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 0.04 (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.92 (s, 9H;  $\text{CCH}_3$ ), 3.49 (s, 3H;  $\text{SiOCH}_3$ ), 3.55 (s, 3H;  $\text{COCH}_3$ ), 4.44 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.71 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.3$  ( $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 1.2 ( $\text{SiCH}_3$ ), 19.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 26.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 52.2 ( $\text{SiOCH}_3$ ), 53.4 ( $\text{COCH}_3$ ), 95.7 [ $\text{SiC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ], 167.0 [ $\text{SiC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ]. –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.6$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 2.4 ( $\text{SiOCH}_3$ ). – MS:  $m/z$  (%) = 260 (4) [ $\text{M}^+$ ], 245 (8) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 203 (45) [ $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$  und/oder  $\text{M}^+ - \text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ ], 177 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$  (260.5) Ber. C 55.32 H 10.83 Si 21.56  
Gef. C 55.5 H 10.8 Si 21.4

*Röntgenstrukturanalyse von 3*: Ein kleines Blockchen (0.65 × 0.55 × 0.50 mm Kantenlänge) des aus dem weitgehend lösungsmittelfreien Rohprodukt kristallisierten Materials (vgl. hierzu Synthese von 3) wurde in eine Glaskapillare eingeschlossen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) auf einem Einkristalldiffraktometer der Fa. STOE bei  $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ . – *Kristalldaten*:  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ ;  $M = 232.5$ ; triklin,

Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a_0 = 6.468(3)$ ,  $b_0 = 9.759(4)$ ,  $c_0 = 12.628(5)$  Å,  $\alpha_0 = 75.09(2)$ ,  $\beta_0 = 79.58(2)$ ,  $\gamma_0 = 72.58(2)^\circ$  (vgl. hierzu Ref.<sup>[15]</sup>);  $V = 730.3$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $D_{\text{ber}} = 1.057$  mg · mm<sup>-3</sup>,  $D_{\text{exp}} = 1.02(1)$  mg · mm<sup>-3</sup> (bestimmt bei Raumtemp. nach der Schwebe-methode). — *Weitere Angaben zur Datensammlung:* Erfassung von 7285 Reflexen innerhalb der kompletten Ausbreitungskugel bis  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ; Reflexabtafung in 40 Schritten mit  $\Delta\omega = \Delta 2\Theta = 0.04^\circ$ , zusätzlich Berücksichtigung der Reflexverbreiterung durch  $\alpha_1/\alpha_2$ -Aufspaltung; Meßzeit 0.5–2.0 s pro Schritt; Korrektur bezüglich LP-Faktor, Untergrund und Intensitätsverlauf der Standardreflexe (Abfall um 4%); 3347 kristallographisch unabhängige Reflexe nach Mittelung gleichwertiger Ergebnisse. — *Strukturlösung und Verfeinerung:* Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-86<sup>[16]</sup> gelöst und mit Hilfe des Programms SHELX-76<sup>[17]</sup> verfeinert (Ortskoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome siehe Tab. 1). Anisotrope Temperaturfaktoren sind hinterlegt<sup>[18]</sup>; das gleiche gilt für die Lagen der Wasserstoff-Atome, die sämtlich in einer Differenz-Fourier-Synthese erfaßt wurden. Auch die Koordinaten der Wasserstoff-Atome wurden verfeinert<sup>[19]</sup>, während ihr Schwingungsparameter auf den um 25% erhöhten  $B$ -Wert des jeweiligen Nachbaratoms gesetzt und festgehalten wurde. Der abschließende  $R$ -Wert =  $\Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$  betrug 0.0407 [3181 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; 200 Strukturparameter]. Der Einfluß der isotropen Extinktion war vernachlässigbar. Auf eine Absorptionskorrektur ( $\mu = 0.185$  mm<sup>-1</sup>) wurde verzichtet.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 138153-16-9 / 2: 138153-17-0 / 3: 138153-18-1 / 4: 681-84-5 / 5: 18395-29-4 / 6: 138153-19-2 / 7: 138153-20-5 / 8: 138153-21-6 / 9: 138153-22-7 / 10: 138153-23-8 / 11: 138153-24-9 / 12: 138153-25-0 / (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Li: 1822-00-0 / (Chlormethyl)trimethylsilan: 2344-80-1 / Methylvinylether: 107-25-5

- [<sup>11</sup>] Übersichtsarbeiten über Acylsilane: [<sup>11a</sup>] A. G. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 95–155. — [<sup>11b</sup>] A. Ricci, A. Degl'Innocenti, *Synthesis* **1989**, 647–660. — [<sup>11c</sup>] P. C. B. Page, S. S. Klair, S. Rosenthal, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 147–195.
- [<sup>12</sup>] E. M. Dexheimer, L. Spialter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 229–233.
- [<sup>13</sup>] R. Tacke, F. Wiesenberger, B. Becker, R. Rohr-Aehle, P. B. Schneider, U. Ulbrich, S. M. Sarge, H. K. Cammenga, T. Koslowski, W. von Niessen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 591–605, voranstehend.
- [<sup>14</sup>] Eine mit **3** strukturverwandte Verbindung ist Benzoyldiphenylsilylanol {Ph<sub>2</sub>[PhC(O)]SiOH}, welches als instabil beschrieben wurde: A. G. Brook, G. J. D. Peddle, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2351–2356.
- [<sup>15</sup>] Acetyltriorganylsilane [R<sub>3</sub>SiC(O)Me; R = Organyl] lassen sich mikrobiell zu den entsprechenden optisch aktiven (R)-(1-Hydroxyethyl)triorganylsilanen [R<sub>3</sub>SiC\*H(OH)Me] reduzieren: [<sup>15a</sup>] R. Tacke, B. Becker, *Main Group Met. Chem.* **1987**, *10*, 169–197. — [<sup>15b</sup>] C. Syltatk, H. Andree, A. Stoffregen, F. Wagner, B. Stumpf, L. Ernst, H. Zilch, R. Tacke, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*

- 1987**, *27*, 152–158. — [<sup>15c</sup>] C. Syltatk, A. Stoffregen, F. Wuttke, R. Tacke, *Biotechnol. Lett.* **1988**, *10*, 731–736. — [<sup>15d</sup>] C. Syltatk, A. Stoffregen, A. Brans, K. Fritsche, H. Andree, F. Wagner, H. Hengelsberg, A. Tafel, F. Wuttke, H. Zilch, R. Tacke in *Enzyme Engineering 9*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Bd. 542 (Hrsg.: H. W. Blanch, A. M. Klibanov), The New York Academy of Sciences, New York, **1988**, S. 330–338. — [<sup>15e</sup>] R. Tacke, S. Brakmann, F. Wuttke, J. Fooladi, C. Syltatk, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 29–41. — Zur enantioselektiven mikrobiellen Reduktion des cyclischen Acylsilans 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexan-2-on siehe R. Tacke, H. Hengelsberg, H. Zilch, B. Stumpf, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 211–216.
- [<sup>16</sup>] C. C. Chappelow, Jr., R. L. Elliot, J. T. Goodwin, Jr., *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1409–1414.
- [<sup>17</sup>] Zum Aufbau der SiC(O)Me-Gruppe gemäß der Reaktionssequenz  $\equiv \text{SiCl} \rightarrow \equiv \text{SiC(OMe)=CH}_2 \rightarrow \equiv \text{SiC(O)Me}$  haben wir uns einer bewährten Methode bedient: [<sup>17a</sup>] Lit.<sup>[2]</sup>. — [<sup>17b</sup>] J. A. Sonderquist, G. Ji-Ho Hsu, *Organometallics* **1982**, *1*, 830–833. — [<sup>17c</sup>] R. Tacke, K. Fritsche, A. Tafel, F. Wuttke, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 47–55.
- [<sup>18</sup>] Weitere Aspekte der Synthese von **1** {Bildung des Nebenproduktes  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Si}[\text{C(OMe)=CH}_2]_2$  (rein isoliert und charakterisiert) bei der Reaktion von **7** mit  $\text{CH}_2=\text{C(OMe)Li}$ ; Bildung der Nebenprodukte **3** und  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Si(OH)F}$  (rein isoliert und charakterisiert) bei der sauren Hydrolyse von **8**} finden sich in H. Hengelsberg, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1989**.
- [<sup>19</sup>] Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55871, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [<sup>10a</sup>] P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1778–1783.
- [<sup>11a</sup>] C. A. Johnson, *ORTEP-II. A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, ORNL-3794, 2nd revision with supplemental instructions, Oak Ridge National Laboratory, **1979**.
- [<sup>12a</sup>] S. W. Peterson, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 70–76.
- [<sup>13a</sup>] E. Lukevics, O. Pudova, R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1989**, und dort zitierte Literatur.
- [<sup>14a</sup>] H. Hengelsberg, R. Tacke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [<sup>15a</sup>] Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch präzise Ausmessung der Beugungsmaxima von 50 ausgewählten Reflexen bei positivem und negativem Beugungswinkel  $2\Theta$ . An der nach Niggli reduzierten Basis der Elementarzelle [Typ I mit Zellwinkeln  $< 90^\circ$ ; vgl. hierzu Lit.<sup>[20]</sup>] wurde der Eindeutigkeit wegen festgehalten, jedoch ergibt die Delaunay-Reduktion  $a_1 = 6.468$ ,  $b_1 = 9.964$ ,  $c_1 = 12.628$  Å,  $\alpha_1 = 97.74$ ,  $\beta_1 = 100.42$  und  $\gamma_1 = 110.85^\circ$  mit  $\mathbf{a}_1 = -\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0$  und  $\mathbf{c}_1 = \mathbf{c}_0$  als eine von insgesamt vier Möglichkeiten.
- [<sup>16a</sup>] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175–189.
- [<sup>17a</sup>] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**.
- [<sup>18a</sup>] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 609–610.
- [<sup>19a</sup>] Ausgenommen H(O), dessen  $x$ -Koordinate mit derjenigen von O(1) stark koppelte. Für H(O) wurden die ursprünglichen Koordinaten aus der Differenz-Fourier-Synthese beibehalten.
- [<sup>20a</sup>] H. Buzlaff, H. Zimmermann, P. M. de Wolff in *International Tables for Crystallography* (Hrsg.: Th. Hahn), Bd. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 737–749.

[382/91]